



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<b>(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> :</b> <b>C11D 1/00, A61K 7/50</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Numéro de publication internationale:</b> <b>WO 98/33877</b> <b>(43) Date de publication internationale:</b> 6 août 1998 (06.08.98)
<b>(21) Numéro de la demande internationale:</b> PCT/FR98/00173 <b>(22) Date de dépôt international:</b> 30 janvier 1998 (30.01.98) <b>(30) Données relatives à la priorité:</b> 97/01049 31 janvier 1997 (31.01.97) FR <b>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US):</b> RHO-DIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR). <b>(72) Inventeurs; et</b> <b>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement):</b> BERGERON, Vance [US/FR]; 70 ter, rue Commandant Charcot, F-69005 Lyon (FR). GUERIN, Gilles [FR/FR]; 17, avenue Edouard De-taille, F-95600 Eaubonne (FR). <b>(74) Mandataire:</b> FABRE, Madeleine-France; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR).		<b>(81) Etats désignés:</b> AL, AU, BA, BB, BG, BR, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, HU, ID, IL, IS, JP, KP, KR, LC, LK, LR, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, SL, TR, TT, UA, US, UZ, VN, YU, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  <b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> <i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i>
<b>(54) Title:</b> FOAMING AQUEOUS MEDIUM STABLE IN THE PRESENCE OF GREASE, STABILISATION OF A FOAMING AQUEOUS MEDIUM IN THE PRESENCE OF GREASE		
<b>(54) Titre:</b> MILIEU AQUEUX MOUSSANT STABLE EN PRESENCE DE GRAISSE, STABILISATION D'UN MILIEU AQUEUX MOUSSANT UTILISE EN PRESENCE DE GRAISSE		
<b>(57) Abstract</b>		
<p>The invention concerns a foaming aqueous medium (MAMS) capable of forming stable foam in the presence of grease (G), comprising water, at least a base surfactant (TAB) for dispersing and/or dissolving the grease (G) in water, and at least an amphiphilic additive (ADD) compatible with said base surfactant (TAB), said amphiphilic additive (ADD) having at a concentration of 0.1 wt.% in water a surface tension <math>\gamma_{(ADD)water/air}</math> less than 25 mN/m and having for grease an affinity less than that of the base surfactant (TAB) for said grease (G). The invention also concerns the stabilisation of foam in the presence of grease (G), of an aqueous medium containing at least a base surfactant (TAB), by adding to said aqueous medium an amphiphilic additive (ADD) compatible with said base surfactant (TAB), said amphiphilic additive (ADD) having at a concentration of 0.1 wt.% in water a surface tension <math>\gamma_{(ADD)water/air}</math> less than 25 mN/m and having for grease (G) an affinity less than that of the base surfactant (TAB) for said grease (G). The invention further concerns the use of said foaming aqueous composition (MAMS) as a liquid detergent composition for washing dishes or clothes by hand, or as a liquid composition for personal hygiene, mouthwash or body treatment.</p>		
<b>(57) Abrégé</b>		
<p>Milieu aqueux moussant (MAMS) susceptible de former des mousses stables en présence de graisse (G), comprenant de l'eau, au moins un agent tensioactif de base (TAB) susceptible de mettre en dispersion et/ou de solubiliser la graisse (G) dans l'eau, et au moins un additif amphiphile (ADD) compatible avec ledit agent tensioactif de base (TAB), ledit additif amphiphile (ADD) présentant à une concentration de 0.1 % en poids dans l'eau une tension de surface <math>\gamma_{(ADD)eau/air}</math> inférieure à 25 mN/m et présentant pour la graisse (G) une affinité inférieure à celle de l'agent tensioactif de base (TAB) pour ladite graisse (G). Stabilisation des mousses en présence de graisse (G), d'un milieu aqueux contenant au moins un agent tensioactif de base (TAB), par addition audit milieu aqueux d'un additif amphiphile (ADD) compatible avec ledit agent tensioactif de base (TAB), ledit additif amphiphile (ADD) présentant à une concentration de 0.1 % en poids dans l'eau une tension de surface <math>\gamma_{(ADD)eau/air}</math> inférieure à 25 mN/m et présentant pour la graisse (G) une affinité inférieure à celle de l'agent tensioactif de base (TAB) pour ladite graisse (G). Utilisation dudit milieu aqueux moussant (MAMS) comme composition détergente liquide pour le lavage de la vaisselle ou des textiles à la main, ou comme composition liquide pour l'hygiène corporelle, l'hygiène buccale ou le traitement corporel.</p>		

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce			TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Bésil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PL	Pologne		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	PT	Portugal		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SD	Soudan		
DK	Danemark	LR	Libéria	SE	Suède		
EE	Estonie			SG	Singapour		

MILIEU AQUEUX MOUSSANT STABLE EN PRESENCE DE GRAISSE, STABILISATION D'UN MILIEU AQUEUX MOUSSANT UTILISE EN PRESENCE DE GRAISSE

5           La présente invention a pour objet un milieu aqueux moussant, susceptible de former des mousses restant stables en présence de graisse, la stabilisation des mousses, en présence de graisse, d'un milieu aqueux contenant un agent tensioactif de base à l'aide d'un additif amphiphile, ainsi que l'utilisation dudit milieu aqueux susceptible de former des mousses restant stables en présence de graisse comme  
10 composition détergente liquide pour le lavage de la vaisselle à la main, comme composition cosmétique liquide pour la peau ou les cheveux telle que shampoings, gels douche, savons liquides, comme composition pour la flottation des métaux ...

          Différents types d'additifs ont déjà été proposés pour stabiliser les mousses issues de milieux aqueux contenant un agent tensioactif, notamment dans le domaine de la  
15 détergence.

Sont notamment cités dans "Additives for foams" - KUO-YANN LAI et NAGARAJ DIXIT - Foams theory measurements and applications ; Edit : Robert K. Prud'homme, Saad A. Khan ; Surfactant Science series - Volume 57 - Marcel Dekker, Inc. 1995, chapitre 8 :

- des composés organiques comme
- 20 \* les alcools gras, tel que l'alcool laurique, pour améliorer la stabilité des milieux aqueux contenant un tensioactif anionique comme les alkyl sulfates ou alkylsulfonates ou non-ionique comme les alcools éthoxylés ;
- \* les alcanolamides, tels que les lauryl monoéthanolamide et lauryl isopropanolamide, pour améliorer la stabilité des milieux aqueux contenant un tensioactif anionique comme
- 25 les alkyl aryl sulfonates ;
- \* les oxydes d'amines, tels que les oxydes de N,N-diméthylododécyl amine ou de N,N-diméthylmyristyl amine, pour améliorer la stabilité des milieux aqueux contenant un tensioactif anionique comme les alkyl éther sulfates, les alkyl aryl sulfonates
- des électrolytes, comme le phosphate acide disodique, le pyrophosphate disodique et
- 30 le tripolyphosphate pentasodique, pour améliorer la stabilité des milieux aqueux contenant du laurate de sodium ;
- des polymères hydrophiles comme
- \* les dérivés hydrosolubles non-ioniques de la cellulose, de la gomme guar, pour améliorer la stabilité des milieux aqueux contenant un tensioactif anionique comme les
- 35 alkyl sulfates, alkyléther sulfonates ou alkylsulfonates, non-ionique comme les alcools éthoxylés ou amphotère comme les bétaines.

Ces différents additifs présentent toutefois l'inconvénient de ne pas toujours apporter, en présence de graisse, une stabilité suffisante aux mousses formées.

La demanderesse a trouvé un milieu aqueux moussant, dont les mousses présentent en présence de graisse une stabilité particulièrement améliorée.

Un premier objet de l'invention consiste en un milieu aqueux moussant (MAMS) susceptible de former des mousses stables en présence de graisse (G), ledit milieu aqueux moussant (MAMS) comprenant de l'eau et au moins un agent tensioactif de base (TAB) susceptible de mettre en dispersion et/ou de solubiliser la graisse (G) dans l'eau, et étant caractérisé en ce qu'il contient en outre au moins un additif amphiphile (ADD) compatible avec ledit agent tensioactif de base (TAB), ledit additif amphiphile (ADD) présentant à une concentration de 0,1% en poids dans l'eau une tension de surface  $\gamma_{(ADD) \text{ eau/air}}$  inférieure à 25 mN/m, de préférence inférieure à 22 mN/m, à 25°C et présentant pour la graisse (G) une affinité inférieure à celle de l'agent tensioactif de base (TAB) pour ladite graisse (G).

On entend par graisse (G) tout milieu hydrocarboné hydrophobe liquide et/ou solide, présentant par exemple une solubilité dans l'eau inférieure à 5 g/l, de préférence inférieure à 1 g/l.

Cette graisse (G) peut être apportée par le milieu extérieur et/ou être un constituant du milieu aqueux moussant (MAMS) lui-même ; ainsi il peut être aussi bien une salissure hydrophobe qu'un composé actif hydrophobe d'une formulation détergente ou cosmétique par exemple.

A titre d'exemple de graisse (G), on peut citer :

- les hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques (alcane, paraffines, huiles minérales, huiles paraffiniques, kérosène, pétrole, fuel, perhydrosqualane, squalène...)
- les alkylmonoglycérides, les alkyldiglycérides, les triglycérides comme les huiles extraites des plantes et des végétaux (huiles de palme, de coprah, de graine de coton, de soja, de tournesol, d'olive, de pépin de raisin, de sésame, d'arachide, de ricin...) ou les huiles d'origine animale (suif, huiles de poisson,...), des dérivés de ces huiles comme les huiles hydrogénées, les dérivés de la lanoline,
- les alcools gras comme l'alcool cétylique, l'alcool stéarylique, l'alcool oléique,
- les esters gras comme le palmitate d'isopropyle, le cocoate d'éthyl-2-hexyle, le myristyl myristate, les esters de l'acide lactique, de l'acide stéarique, de l'acide béhennique, de l'acide isostéarique,
- les huiles, gommes ou résines polyorganosiloxanes comme les polydiméthylsiloxanes linéaires ou cycliques, les polydiméthylsiloxanes  $\alpha-\omega$  hydroxylées, les polydiméthylsiloxanes  $\alpha-\omega$  triméthylsilylés, les polyalkylméthylsiloxanes, les polyméthylphénylsiloxanes, les polydiphénylsiloxanes, les dérivés aminés des silicones, les cires silicones
- des salissures organiques (sébum ...)

Tous types d'agents tensio-actifs non-ioniques, anioniques, amphotères, zwitterioniques, cationiques peuvent constituer le ou les agent(s) tensioactif(s) de base (TAB).

Parmi ces agents tensio-actifs, on peut citer les

5 agents tensio-actifs anioniques comme

- . les alkylesters sulfonates de formule  $R-CH(SO_3M)-COOR'$ , où R représente un radical alkyle en C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>, de préférence en C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub>, R' un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> et M un cation alcalin (sodium, potassium, lithium), ammonium substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tetraméthylammonium, diméthylpiperidinium ...) ou dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine ...);
  - . les alkylsulfates de formule  $ROSO_3M$ , où R représente un radical alkyle ou hydroxyalkyle en C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>, de préférence en C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>, M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que ci-dessus, ainsi que leurs dérivés éthoxylénés (OE) et/ou propoxylénés (OP), présentant en moyenne de 0,5 à 30 motifs, de préférence de 0,5 à 10 motifs OE et/ou OP;
  - . les alkylamides sulfates de formule  $RCONHR'OSO_3M$  où R représente un radical alkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>, de préférence en C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, R' un radical alkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>, M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que ci-dessus, ainsi que leurs dérivés éthoxylénés (OE) et/ou propoxylénés (OP), présentant en moyenne de 0,5 à 60 motifs OE et/ou OP;
  - . les sels d'acides gras saturés ou insaturés en C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>, de préférence en C<sub>14</sub>-C<sub>20</sub>, les alkylbenzènesulfonates en C<sub>9</sub>-C<sub>20</sub>, les alkylsulfonates primaires ou secondaires en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, les alkylglycérol sulfonates, les acides polycarboxyliques sulfonés décrits dans GB-A-1 082 179, les sulfonates de paraffine, les N-acyl N-alkyltaurates, les alkylphosphates, les iséthionates, les alkylsuccinamates les alkylsulfosuccinates, les monoesters ou diesters de sulfosuccinates, les N-acyl sarcosinates, les sulfates d'alkylglycosides, les polyéthoxycarboxylates le cation étant un métal alcalin (sodium, potassium, lithium), un reste ammonium substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tetraméthylammonium, diméthylpiperidinium ...) ou dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine ...);
  - . les sophorolipides, tels que ceux sous forme acide ou lactone, dérivés de l'acide 17-hydroxyoctadécénique;
  - ...
- 35 agents tensio-actifs non-ioniques comme
- . les alkylphénols polyoxyalkylénés (polyéthoxyéthylénés, polyoxypropylénés, polyoxybutylénés) dont le substituant alkyle est en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> et contenant de 5 à 25

motifs oxyalkylènes ; à titre d'exemple, on peut citer les TRITON X-45, X-114, X-100 ou X-102 commercialisés par Rohm & Haas Cy., les IGEPAL NP2 à NP17 de RHONE-POULENC ;

- 5 . les alcools aliphatiques en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> polyoxyalkylénés contenant de 1 à 25 motifs oxyalkylènes (oxyéthylène, oxypropylène) ; à titre d'exemple, on peut citer les TERGITOL 15-S-9, TERGITOL 24-L-6 NMW commercialisés par Union Carbide Corp., NEODOL 45-9, NEODOL 23-65, NEODOL 45-7, NEODOL 45-4 commercialisés par Shell Chemical Cy, KYRO EOB commercialisé par The Procter & Gamble Cy, les SYNPERONIC A3 à A9 de ICI, les RHODASURF IT, DB et B de RHONE-POULENC ;
- 10 . les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène ou de l'oxyde de propylène avec le propylène glycol, l'éthylène glycol, de masse moléculaire en poids de l'ordre de 2000 à 10000, tels les PLURONIC commercialisés par BASF ;
- . les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène ou de l'oxyde de propylène avec l'éthylènediamine, tels les TETRONIC commercialisés par BASF ;
- 15 . les acides gras éthoxylés et/ou propoxylés en C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> contenant de 5 à 25 motifs éthoxylés et/ou propoxylés ;
- . les amides d'acides gras en C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub> contenant de 5 à 30 motifs éthoxylés ;
- . les amines éthoxylées contenant de 5 à 30 motifs éthoxylés ;
- . les amidoamines alcoylées contenant de 1 à 50, de préférence de 1 à 25, tout
- 20 particulièrement de 2 à 20 motifs oxyalkylène (oxyéthylène de préférence ;
- . les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> diméthylamines, les oxydes d'alkoxy C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> éthyl dihydroxy éthylamines ;
- . les hydrocarbures terpéniques alcoylés tels que les  $\alpha$ - ou  $\beta$ - pinènes éthoxylés et/ou propoxylés, contenant de 1 à 30 motifs oxyéthylène et/ou oxypropylène ;
- 25 . les alkylpolyglycosides pouvant être obtenus par condensation (par exemple par catalyse acide) du glucose avec des alcools gras primaires (US-A-3 598 865 ; US-A-4 565 647 ; EP-A-132 043 ; EP-A-132 046 ...) présentant un groupe alkyle en C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, de préférence en C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>, ainsi qu'un nombre moyen de motifs glucose de l'ordre 0,5 à 3, de préférence de l'ordre de 1,1 à 1,8 par mole d'alkylpolyglycoside (APG) ; on
- 30 peut mentionner notamment ceux présentant
  - \* un groupe alkyle en C<sub>8</sub>-C<sub>14</sub> et en moyenne 1,4 motif glucose par mole
  - \* un groupe alkyle en C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> et en moyenne 1,4 motif glucose par mole
  - \* un groupe alkyle en C<sub>8</sub>-C<sub>14</sub> et en moyenne 1,5 motif glucose par mole
  - \* un groupe alkyle en C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub> et en moyenne 1,6 motif glucose par mole
- 35 commercialisés respectivement sous les dénominations GLUCOPON 600 EC<sup>®</sup>, GLUCOPON 600 CSUP<sup>®</sup>, GLUCOPON 650 EC<sup>®</sup>, GLUCOPON 225 CSUP<sup>®</sup>, par HENKEL ;
- . les glucosamides tel que le lauryl-N-méthylglucosamide ;

agents tensio-actifs cationiques comme

- . les amines grasses primaires, secondaires ou tertiaires (telles que les ARMEEN 12<sup>®</sup>, ARMEEN 2C<sup>®</sup>, ARMEEN DM12D<sup>®</sup>, ARMEEN M2HT<sup>®</sup> commercialisées par ARMOUR)
- . les diamines grasses (telles que les DUOMEEN C<sup>®</sup>, DUOMEEN CD<sup>®</sup>, DUOMEEN T<sup>®</sup>

5 commercialisées par ARMOUR)

- . les acétates d'amines grasses primaires ou secondaires (telles que les ARMAC C<sup>®</sup>, ARMAC 18D<sup>®</sup>, ARMAC T<sup>®</sup> commercialisées par ARMOUR)

- . les chlorures de benzalkonium

- . les halogénures d'ammonium quaternaires (halogénures d'alkyldiméthylammonium) ;

10 agents tensio-actifs amphotères et zwitterioniques comme

- . les alkylbétaines, les alkyldiméthylbétaines, les alkylamidopropyldiméthylbétaines, les alkylamidopropylbétaines, les alkylamidopropyl-diméthylbétaines, les alkyltriméthyl-sulfobétaines, les dérivés d'imidazoline tels que les alkylamphoacétates, alkylamphodiacétates, alkylamphopropionates, alkylamphodipropionates, les
- 15 alkylsultaines ou les alkylamidopropyl-hydroxysultaines, dont le groupe alkyle contient de 6 à 20 atomes de carbone, les produits de condensation d'acides gras et d'hydrolysats de protéines, les dérivés amphotères des alkylpolyamines comme l'Amphionic XL<sup>®</sup>, le Mirataine H2C-HA<sup>®</sup> commercialisés par Rhône-Poulenc, l'Ampholac 7T/X<sup>®</sup> et l'Ampholac 7C/X<sup>®</sup> commercialisés par Berol Nobel.

20 L'additif amphiphile (ADD) stabilisateur de mousse peut être moussant ou non moussant.

D'une manière préférentielle, ledit additif amphiphile (ADD) est intrinsèquement moussant en présence d'eau.

25 Cela signifie qu'une solution aqueuse (eau déionisée) contenant 0,1% en poids dudit additif (ADD) présente une hauteur de mousse initiale d'au moins 100 mm environ à 41°C selon le test de moussage de Ross-Miles (ASTM-D 1173-53).

Ledit additif (ADD) doit présenter pour la graisse (G) une affinité inférieure à celle de l'agent tensioactif de base (TAB) pour la graisse (G).

30 Cette condition est réalisée, lorsque l'addition dudit additif (ADD) à une solution aqueuse d'agent tensioactif de base (TAB) ne permet pas de modifier de plus de 5 mN/m, de préférence pas plus de 3 mN/m, tout particulièrement pas plus de 1 mN/m, la tension interfaciale graisse/solution aqueuse d'agent tensioactif de base (TAB).

Cette caractéristique de l'additif (ADD) peut ainsi s'écrire sous la forme

$$|\gamma_1 - \gamma_2| \leq 5 \text{ mN/m}$$

35 de préférence  $|\gamma_1 - \gamma_2| \leq 3 \text{ mN/m}$

tout particulièrement  $|\gamma_1 - \gamma_2| \leq 1 \text{ mN/m}$

$\gamma_1$  représentant la tension interfaciale entre la graisse (G) et la solution aqueuse d'agent tensioactif de base (TAB) [(c'est-à-dire sans additif (ADD))]

$\gamma_2$  représentant la tension interfaciale entre la graisse (G) et le milieu aqueux moussant (MAMS) [(c'est-à-dire contenant l'additif (ADD))].

En outre l'additif amphiphile (ADD) doit être compatible avec le tensioactif de base (TAB).

- 5 Cela signifie que la présence dudit additif (ADD) n'entraîne pas la déstabilisation de la solution de tensioactif de base (TAB) dans l'eau.

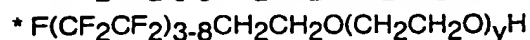
Une telle déstabilisation pourrait être engendrée par la présence dans ledit additif de charges ioniques opposées à celles de l'agent tensioactif de base (TAB).

- 10 Ainsi, il est conseillé de ne pas mettre en présence au sein dudit milieu aqueux moussant (MAMS) un additif cationique avec un agent tensioactif de base anionique ou inversement.

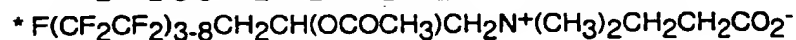
D'une manière toute préférentielle, ledit additif (ADD) est un composé fluoré.

Parmi les additifs amphiphiles (ADD) fluorés pouvant être mis en oeuvre, on peut citer :

- 15 - les agents tensioactifs perfluoroalkylés anioniques, non-ioniques ou amphotères présentant les caractéristiques ci-dessus, tels que  
 . ceux de formule



- 20 \*  $F(CF_2CF_2)_{3-8}CH_2CH_2SCH_2CH_2N^+(CH_3)_3CH_3SO_4^-$



commercialisés par du Pont de Nemours respectivement sous les dénominations ZONYL FSA, ZONYL FSO, ZONYL FSC et ZONYL FSK ;

- 25 . les perfluoroalkyl bétaines telles que celle commercialisée par Elf-Atochem sous la dénomination FORAFAC 1157, les polyfluoroalcools éthoxylés tel que celui commercialisé par Elf-Atochem sous la dénomination FORAFAC 1110 D, les sels polyfluoroalkyl d'ammonium tel que celui commercialisé par Elf-Atochem sous la dénomination FORAFAC 1179.

- 30 . les agents tensioactifs dont la partie hydrophile contient un ou plusieurs motif(s) saccharide(s) contenant de 5 à 6 atomes de carbone (motifs dérivés de sucres comme le fructose, le glucose, le mannose, le galactose, le talose, le gulose, l'allose, l'altose, l'idose, l'arabinose, le xylose, le lyxose et/ou le ribose) et dont la partie hydrophobe contient un motif de formule  $R_F(CH_2)_n-$ , où n peut aller de 2 à 20, de préférence de 2 à 10 et  $R_F$  représente un motif perfluoroalkyle de formule  $C_mF_{2m+1}$  avec m pouvant aller  
 35 de 1 à 10, de préférence de 4 à 8, choisis parmi ceux présentant les caractéristiques définies ci-dessus ; on peut mentionner les monoesters d'acides gras perfluoroalkylés et de sucres comme l' $\alpha,\alpha$ -trehalose et le sucrose, la fonction monoester pouvant être représentée par la formule  $R_F(CH_2)_nC(O)-$ , où n peut aller de 2 à 10 et  $R_F$  représente

un motif perfluoroalkyle de formule  $C_mF_{2m+1}$  avec m pouvant aller de 4 à 8, décrits dans JAOCS, Vol. 69, no. 1 (janvier 1992) et choisis parmi ceux présentant les caractéristiques définies ci-dessus ;

- 5 - les polyélectrolytes présentant des groupements latéraux perfluoroalkyles gras tels que les polyacrylates présentant des groupements  $R_F(CH_2)_n-$ , où n peut aller de 2 à 20, de préférence de 2 à 10 et  $R_F$  représente un motif perfluoroalkyle de formule  $C_mF_{2m+1}$  avec m pouvant aller de 1 à 10, de préférence de 4 à 8, choisis parmi ceux présentant les caractéristiques définies ci-dessus ; on peut mentionner les polyacrylates présentant des groupements  $-CH_2C_7F_{15}$  décrits dans J. Chim. Phys. (1996) 93, 887-898 et choisis  
10 parmi ceux présentant les caractéristiques définies ci-dessus.

Les quantités respectives des différents constituants dudit milieu aqueux moussant (MAMS), sont telles que ledit milieu aqueux moussant (MAMS) comprenne de l'ordre de 0,1 à 10g/l, de préférence de l'ordre de 0,3 à 5g/l, tout particulièrement de l'ordre de 0,3 à 1,5g/l de tensioactif de base (TAB) exprimé en matière sèche, le rapport  
15 pondéral additif amphiphile (ADD) / tensioactif de base (TAB), exprimé en matières sèches étant de l'ordre de 0,5/100 à 40/100, de préférence de l'ordre de 0,5/100 à 30/100.

Ledit milieu aqueux moussant (MAMS) peut être préparé par simple opération de mélange de ses différents composants selon un ordre quelconque.

- 20 Un deuxième objet de l'invention consiste en l'utilisation, dans un milieu aqueux contenant au moins un agent tensioactif de base (TAB) susceptible de mettre en dispersion et/ou de solubiliser de la graisse (G) dans l'eau, d'au moins un additif amphiphile (ADD) compatible avec ledit agent tensioactif de base (TAB), ledit additif amphiphile (ADD) présentant à une concentration de 0,1% en poids dans l'eau une  
25 tension de surface  $\gamma_{(ADD) \text{ eau/air}}$  inférieure à 25 mN/m, de préférence inférieure à 22 mN/m, à 25°C et présentant pour la graisse (G) une affinité inférieure à celle de l'agent tensioactif de base (TAB) pour ladite graisse (G).

- La nature et les quantités relatives d'agent(s) tensioactif(s) de base (TAB) et d'additif amphiphile (ADD) présents dans ledit milieu aqueux ont déjà été mentionnées  
30 ci-dessus.

- Un troisième objet de l'invention consiste en un procédé pour la stabilisation des mousses en présence de graisse (G), d'un milieu aqueux contenant au moins un agent tensioactif de base (TAB), par addition audit milieu aqueux d'un additif amphiphile (ADD) compatible avec ledit agent tensioactif de base (TAB), ledit additif amphiphile (ADD)  
35 présentant à une concentration de 0,1% en poids dans l'eau une tension de surface  $\gamma_{(ADD) \text{ eau/air}}$  inférieure à 25 mN/m, de préférence inférieure à 22 mN/m, à 25°C et présentant pour la graisse (G) une affinité inférieure à celle de l'agent tensioactif de base (TAB) pour ladite graisse (G).

La présence de l'additif amphiphile (ADD) dans le milieu aqueux moussant (MAMS) permet d'obtenir des performances de moussage (selon le test décrit dans l'exemple) au moins égal à 20%, de préférence au moins égal à 80%, pour un rapport pondéral graisse / [tensioactif de base (TAB) + additif amphiphile (ADD)] inférieur à 40, de préférence inférieur à 10.

Ledit milieu aqueux moussant (MAMS) faisant l'objet de l'invention susceptible de former des mousses stables en présence de graisse (G) peut être utilisé dans diverses applications nécessitant la mise en oeuvre d'un milieu moussant de stabilité suffisante en présence de graisse (G).

- 10 Ledit milieu (MAMS) peut être mis en oeuvre comme composition détergente liquide pour le lavage de la vaisselle à la main ou des textiles à la main. Celui-ci peut en outre contenir d'autres composants usuels dans ce type d'application, comme
- . des agents bactéricides ou désinfectants comme le triclosan
  - . des polymères cationiques synthétiques comme le MIRAPOL A550<sup>®</sup>, le MIRAPOL A15<sup>®</sup> commercialisés par RHONE-POULENC, le MERQUAT 550<sup>®</sup> commercialisé par CALGON ...
  - . les polymères utilisés pour contrôler la viscosité du mélange et/ou la stabilité des mousses formées à l'utilisation, comme les dérivés de cellulose ou de guar (carboxyméthylcellulose, hydroxyéthylcellulose, hydroxypropylguar, carboxyméthylguar, carboxyméthylhydroxypropylguar ...)
  - . des agents hydrotropes, comme les alcools courts en C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, en particulier l'éthanol, les diols et glycols comme le diéthylène glycol, dipropylèneglycol, ...
  - . des agents hydratants ou humectants pour la peau comme le glycérol, l'urée ou des agents protecteurs de la peau, comme les protéines ou hydrolysats de protéines, les polymères cationiques comme les dérivés cationiques du guar (JAGUAR C13S<sup>®</sup>, JAGUAR C162<sup>®</sup>, HICARE 1000<sup>®</sup> commercialisés par RHONE-POULENC ,
  - . des colorants, des parfums, des conservateurs ...
  - . des enzymes
  - . des agents complexants du fer et des ions bivalents (calcium, magnésium notamment), comme les aminocarboxylates tels que éthylènediaminetétraacétates, hydroxyéthyléthylènediaminetriacétates, nitrilotriacétates, les aminophosphonates tels que nitrilotris(méthylène phosphonates), les sels hydrosolubles d'acides polycarboxyliques de masse moléculaire de l'ordre de 2000 à 100 000, obtenus par polymérisation ou copolymérisation d'acides carboxyliques éthyléniquement insaturés tels que acide acrylique, acide ou anhydride maleique, acide fumarique, acide itaconique, acide aconitique, acide mesaconique, acide citraconique, acide méthylènemalonique , et tout particulièrement les polyacrylates de masse moléculaire de l'ordre de 2 000 à 10 000

(US-A-3 308 067), les copolymères d'acide acrylique et d'anhydride maléique de masse moléculaire de l'ordre de 5 000 à 75 000 (EP-A-66 915).

Ledit milieu (MAMS) peut être également être mis en oeuvre comme composition liquide pour l'hygiène corporelle, l'hygiène buccale ou le traitement corporel (peau et cheveux), comme les shampoings, gels douche, savons liquides, mousses à raser, à épiler ...) et peut en outre contenir d'autres composants usuels dans ces types d'application.

Dans les domaines de l'hygiène ou des traitements des cheveux ou de la peau, ledit milieu aqueux (MAMS) peut ainsi contenir

- 10 . un véhicule complémentaire tels que notamment l'éthanol, des silicones volatils (comme le phényl pentaméthyl siloxane, le méthoxypropyl heptaméthyl cyclotétrasiloxane, le chloropropyl pentaméthyl disiloxane, l'hydropropyl pentaméthyl disiloxane, l'octaméthyl cyclotétrasiloxane, le décaméthyl cyclopenta siloxane, la cyclodiméthicone, et la diméthicone) ;
- 15 . un propulseur tel que le trichlorofluorométhane, le dichlorodifluorométhane, le difluoroéthane, le diméthyléther, le propane, le n-butane, ou l'isobutane ;
- . des agents conditionneurs (améliorant la peignabilité, le coiffage, le toucher et le volume de la chevelure) tels que les agents conditionneurs d'origine animale, comme les hydrolysats de protéines animales, comme le sel d'ammonium de diméthyl- ou triméthyl stéarate d'hydrolysats de collagène, de soie, de kératine ; les agents conditionneurs
- 20 d'origine synthétique, plus connus sous le nom polyquaternium, comme le copolymère de la N,N'-bis((diméthylamino)-3 propyl) urée et du oxy-1,1' bis(chloro-2) éthane ou polyquaternium-2, le copolymère du chlorure de diallyldiméthyl ammonium et de l'acrylamide ou polyquaternium-7 ; les dérivés cationiques de polysaccharides, comme
- 25 la cellulose cocodimonium hydroxyéthyl, le guar hydroxypropyl trimonium chlorure, l'hydroxypropyl guar hydroxypropyl trimonium chlorure (JAGUAR C13S, JAGUAR C162 commercialisés par RHONE-POULENC), l'éther de poly(oxyéthanediyl-1,2) hydroxy-2 chlorure de triméthylammonium-3 propyl cellulose ou polyquaternium-10 ; les dérivés de
- 30 silicones comme l'amodiméthicone, le cyclométhicone, le copolyol cétyl diméthicone, le cyclométhicone, le diméthicone copolyol, le triméthylsilyl amodiméthicone, le polyquaternium-80 ; les agents tensioactifs de type cationiques comme les halogénures de polyalkyl ammoniums par exemple le chlorure de distéaryl diméthyl ammonium ;
- . des émoullients comme les alkylmonoglycérides, les alkyl diglycérides, les triglycérides comme les huiles extraites des plantes et des végétaux (huiles de palme, de coprah, de
- 35 graine de coton, de soja, de tournesol, d'olive, de pépin de raisin, de sésame, d'arachide, de ricin...) ou les huiles d'origine animale (suif, huiles de poisson,...), des dérivés de ces huiles comme les huiles hydrogénées, les dérivés de la lanoline, les huiles minérales ou les huiles paraffiniques, le perhydrosqualane, le squalène, les diols

- comme le 1-2-propanediol, le 1-3-butanediol, l'alcool cétylique, l'alcool stéarylique, l'alcool oléique, les polyéthylèneglycols ou polypropylèneglycols, les esters gras comme le palmitate d'isopropyle, le cocoate d'éthyl-2-hexyle, le myristyl myristate, les esters de l'acide lactique, l'acide stéarique, l'acide béhennique, l'acide isostéarique, les huiles
- 5 silicones regroupant les polydiméthylsiloxanes cycliques, les polydiméthylsiloxanes  $\alpha$ - $\omega$  hydroxylées, les polydiméthylsiloxanes  $\alpha$ - $\omega$  triméthylsilylés, les polyorganosiloxanes comme les polyalkylméthylsiloxanes, les polyméthylphénylsiloxanes, les polydiphénylsiloxanes, les dérivés aminés des silicones, les cires silicones, les silicones copolyéthers (comme l'huile SILBIONE 70646 commercialisée par la société RHONE-
- 10 POULENC ou la DC 190 commercialisée par DOW CORNING) ou les dérivés mixtes de silicones incluant différents types de dérivatisation (comme les copolymères mixtes polyalkylméthylsiloxanes-silicones copolyéthers) ;
- . des agents humectants ou hydratants comme des carbohydrates (glycerol, sorbitol par exemple), des polyéthylènes glycols ou polypropylène glycols, des dérivés alcoylés des
- 15 sucres ou de leurs dérivés (méthyl glucose par exemple), l'urée, la gélatine, l'aloë vera, l'acide hyaluronique ...
- . des agents protecteurs comme des dérivés polymériques du type dérivés cellulosiques tels que les hydroxyéthers de cellulose, la méthylcellulose, l'éthylcellulose, l'hydroxypropyl méthylcellulose, l'hydroxybutyl méthylcellulose, polyvinylesters greffés
- 20 sur des troncs polyalkylenes tels que les polyvinylacétates greffés sur des troncs polyoxyéthylènes (EP-A-219 048), alcools polyvinyliques, copolyesters dérivés d'acide, anhydride ou d'un diester téréphtalique et/ou isophtalique et/ou sulfoisophtalique et d'un diol, monoamines ou polyamines éthoxylées, polymères d'amines éthoxylées (US-A-4 597 898, EP-A-11 984)
- 25 . des plastifiants comme les adipates, les phtalates, les isophtalates, les azélates, les stéarates, les silicones copolyols, les glycols, l'huile de ricin, ou leurs mélanges.
- . des agents séquestrants des métaux, plus particulièrement ceux séquestrants du calcium comme les ions citrates
- . des dispersants polymériques pour contrôler la dureté en calcium et magnésium,
- 30 agents tels que les sels hydrosolubles d'acides polycarboxyliques de masse moléculaire de l'ordre de 2000 à 100 000, obtenus par polymérisation ou copolymérisation d'acides carboxyliques éthyléniquement insaturés tels que acide acrylique, acide ou anhydride maleique, acide fumarique, acide itaconique, acide aconitique, acide mesaconique, acide citraconique, acide méthylènemalonique , et tout particulièrement les polyacrylates
- 35 de masse moléculaire de l'ordre de 2 000 à 10 000 (US-A-3 308 067), les copolymères d'acide acrylique et d'anhydride maleique de masse moléculaire de l'ordre de 5 000 à 75 000 (EP-A-66 915), les polyéthylèneglycols de masse moléculaire de l'ordre de 1000 à 50 000

. des polymères viscosants ou gélifiants comme les polyacrylates réticulés -CARBOPOL commercialisés par GOODRICH-, les dérivés de la cellulose comme l'hydroxypropylcellulose, la carboxyméthylcellulose, les guars et leurs dérivés, la gomme xanthane ...

- 5 . des filtres solaires comme l'oxyde de zinc, le dioxyde de titane ou les oxydes de cérium sous forme de poudre ou de particules colloïdales  
. des agents conservateurs, des parfums, des colorants ...

Dans le domaine de l'hygiène buccale (dentifrices), ledit milieu aqueux (MAMS) peut contenir

- 10 . des composés fluorés comme les sels de l'acide monofluorophosphorique,  
. des agents humectants comme le glycérol, le sorbitol, les polyéthylèneglycols, le lactitol, le xylitol ...  
. des agents épaississants comme certaines silice utilisées à cet effet (TIXOSIL 43® commercialisée par RHONE-POULENC ...) et/ou des polymères utilisés seuls ou en  
15 association comme la gomme Xanthane, la gomme guar, les dérivés de la cellulose (Carboxyméthylcellulose, hydroxyéthylcellulose, hydroxypropylcellulose, hydroxypropylméthylcellulose..... ), des polyacrylates réticulés comme les CARBOPOL® distribués par GOODRICH, des alginates ou des carraghénanes, de la VISCARIN® ... ,  
20 . des abrasifs polissants tels que certaines silices, le carbonate de calcium précipité, le carbonate de magnésium, les phosphates de calcium, les oxydes de titane, zinc, étain, le talc, le kaolin ...  
. des agents thérapeutiques bactéricides, anti-microbiens, anti-plaque, comme le citrate de zinc, les polyphosphates, les guanidines, les bis-biguanides ou autre composé  
25 organique thérapeutique cationique  
. des agents aromatisants, (essence d'anis, de badiane, de menthe, de genièvre, cannelle, girofle, rose, ), des édulcorants, des colorants (chlorophylle) , des conservateurs ...

30

L'exemple suivant est donné à titre illustratif.

35

**Exemple**

Matières premières utilisées:

- agent tensioactif de base (TAB)

\* SDS : dodécylsulfate de sodium commercialisé par FLUKA

5 \* C<sub>14</sub>TAB : bromure de tétradécyltriméthyl ammonium commercialisé par ALDRICH

\* FTAB : formulation tensioactive contenant

. 21% en poids sec de lauryl ether sulfate de sodium (EMPICOL ESB/3M commercialisé par ALBRIGHT & WILSON)

10 . 3% en poids sec d'alcool éthoxylé contenant en moyenn 6 motifs oxyéthylènes (RHODASURF IDO60 commercialisé par RHONE-POULENC)

. 3% en poids sec de cocoamidopropyl bétaine (DEHYTON K commercialisé par HENKEL)

. qsp 100% en poids d'eau

avec ajustement à pH 7.

15 - graisse (G)

mélange 50/50 en poids d'huile de tournesol et de margarine

- additif (ADD)

. FORAFAC 1110 D, polyfluoroalcool éthoxylé commercialisé par Elf-Atochem

. FORAFAC 1157, perfluoroalkyl bétaine commercialisée par Elf-Atochem

20 . FORAFAC 1179, sel polyfluoroalkyl d'ammonium commercialisé par Elf-Atochem

. ZONYL FSK, de formule  $F(CF_2CF_2)_3-8CH_2CH(OCOCH_3)CH_2N^+(CH_3)_2CH_2CH_2CO_2^-$  commercialisé par du Pont de Nemours

25 Les performances des additifs (ADD) en tant qu'agents stabilisateurs de mousses sont testées selon le mode opératoire suivant :

On prépare 250ml d'une solution aqueuse contenant 0,4% en poids d'agent tensioactif ou formulation tensioactive SDS, C<sub>14</sub>TAB ou FTAB.

1) La solution est introduite dans un becher de 2 litres contenant un agitateur à ancre à moitié immergé dans ladite solution.

30 La solution est agitée à 400 tours /minute pendant 1 minute.

La hauteur de mousse HM est mesurée.

2) L'opération 1) ci-dessus décrite est répétée en ajoutant 10ml de graisse (G) à la solution de (TAB).

Le milieu est agité à 400 tours/minute pendant 1 minute.

35 La hauteur de mousse GHM est mesurée.

3) L'opération 1) ci-dessus décrite est répétée en ajoutant 10ml de graisse (G) et 0,1% en poids d'additif (ADD) à la solution de (TAB).

Le milieu est agité à 400 tours/minute pendant 1 minute.

La hauteur de mousse AGHM est mesurée.

La performance de l'additif (ADD) testé est exprimée par le rapport

$$P\% = [(AGHM - GHM) / GHM] \times 100$$

5

Les résultats obtenus figurent au tableau 1.

10 Dans ce tableau figurent également, pour les solutions à 0,4% de SDS et de C<sub>14</sub>TAB comme agents tensioactifs de base (TAB), les valeurs de

- tension superficielle eau/air

- \*  $\gamma_{\text{eau/air}}$  sans additif

- \*  $\gamma_{\text{(ADD) eau/air}}$  en présence d'additif (ADD) (0,1%)

- la tension interfaciale graisse/eau

15

- \*  $\gamma_1$  sans additif

- \*  $\gamma_2$  en présence d'additif (ADD) (0,1%)

Les mesures de tension interfaciale eau/graisse sont faites suivant la méthode du volume de goutte décrite dans l'ouvrage d'Adamson A. W. "Physical Chemistry of Surfaces", 2nd Ed. Interscience, New-York, 1967.

20 Celles de tension superficielle sont réalisées à l'aide d'un tensiomètre LAUDA®TVTI.

On constate que :

- les tensions superficielles  $\gamma_{\text{(ADD) eau/air}}$  des solutions aqueuses contenant 0,1% d'additif (ADD) sont inférieures à 22 mN/m.

25 - l'ajout d'additif (ADD) à la solution aqueuse d'agent tensioactif de base (TAB) ne modifie pas de plus de 0,4 mN/m la tension interfaciale graisse/solution aqueuse d'agent tensioactif de base (TAB).

Tableau 1

ADDITIF (ADD)	Tensioactif de base (TAB)		
	SDS	C <sub>14</sub> TAB	FTAB
aucun HM (mm) GHM (mm) $\gamma_{\text{eau/air}}$ (mN/m) $\gamma_1$ (mN/m)	110 17 38,1 6,3	95 17 38,5 9	85 4
FORAFAC 1110 D AGHM mm P% $\gamma(\text{ADD})_{\text{eau/air}}$ (mN/m) $\gamma_2$ (mN/m) $ \gamma_1 - \gamma_2 $ (mN/m)	25 47% 18,3 6,5 0,2	40 135% 18,1 9 0	13 225%
FORAFAC 1157 AGHM mm P% $\gamma(\text{ADD})_{\text{eau/air}}$ (mN/m) $\gamma_2$ (mN/m) $ \gamma_1 - \gamma_2 $ (mN/m)	50 194% 16,4 5,9 0,4	60 253% 15,8 8,6 0,4	23 475%
FORAFAC 1179 AGHM mm P%	25 47%	75 341%	5 25%
ZONYL FSK AGHM mm P%	36 112%	65 282%	

## REVENDICATIONS

1) Milieu aqueux moussant (MAMS) susceptible de former des mousses stables en présence de graisse (G), ledit milieu aqueux moussant (MAMS) comprenant de l'eau et au moins un agent tensioactif de base (TAB) susceptible de mettre en dispersion et/ou de solubiliser la graisse (G) dans l'eau, et étant caractérisé en ce qu'il contient en outre au moins un additif amphiphile (ADD) compatible avec ledit agent tensioactif de base (TAB), ledit additif amphiphile (ADD) présentant à une concentration de 0,1% en poids dans l'eau une tension de surface  $\gamma_{(ADD) \text{ eau/air}}$  inférieure à 25 mN/m, de préférence inférieure à 22 mN/m, à 25°C et présentant pour la graisse (G) une affinité inférieure à celle de l'agent tensioactif de base (TAB) pour ladite graisse (G).

2) Milieu aqueux moussant (MAMS) selon la revendication 1), caractérisé en ce que ledit agent tensioactif de base (TAB) est non-ionique, anionique, amphotère, zwitterionique ou cationique.

3) Milieu aqueux moussant (MAMS) selon la revendication 1) ou 2), caractérisé en ce que ledit additif amphiphile (ADD) est intrinsèquement moussant en présence d'eau.

4) Milieu aqueux moussant (MAMS) selon l'une quelconque des revendications 1) à 3), caractérisé en ce que ledit additif amphiphile (ADD) est tel que son addition à une solution aqueuse d'agent tensioactif de base (TAB) ne permet pas de modifier de plus de 5 mN/m, de préférence pas plus de 3 mN/m, tout particulièrement pas plus de 1 mN/m, la tension interfaciale graisse/solution aqueuse d'agent tensioactif de base (TAB).

5) Milieu aqueux moussant (MAMS) selon la revendication 3) ou 4), caractérisé en ce que ledit additif (ADD) est un composé fluoré.

6) Milieu aqueux moussant (MAMS) selon la revendication 5), caractérisé en ce que ledit additif (ADD) est un agent tensioactif perfluoroalkylé anionique, non-ionique ou amphotère, ou un polyélectrolyte présentant des groupements latéraux perfluoroalkyles gras.

7) Milieu aqueux moussant (MAMS) selon la revendication 6), caractérisé en ce que ledit additif (ADD) est choisi parmi

- les agents tensioactifs de formule

\*  $F(CF_2CF_2)_{3-8}CH_2CH_2SCH_2CH_2COOLi$

- \*  $\text{F}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_{3-8}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_y\text{H}$
- \*  $\text{F}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_{3-8}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{CH}_3\text{SO}_4^-$
- \*  $\text{F}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_{3-8}\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCOCH}_3)\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2^-$
- les perfluoroalkyl bétaines,
- 5 - les polyfluoroalcools éthoxylés
- les sels polyfluoroalkyl d'ammonium
- les agents tensioactifs dont la partie hydrophile contient un ou plusieurs motif(s) saccharide(s) contenant de 5 à 6 atomes de carbone et dont la partie hydrophobe contient un motif de formule  $\text{R}_\text{F}(\text{CH}_2)_n^-$ , où n peut aller de 2 à 20, de préférence de 2 à 10 et  $\text{R}_\text{F}$  représente un motif perfluoroalkyle de formule  $\text{C}_m\text{F}_{2m+1}$  avec m pouvant aller
- 10 de 1 à 10, de préférence de 4 à 8,
- les polyacrylates présentant des groupements  $\text{R}_\text{F}(\text{CH}_2)_n^-$ , où n peut aller de 2 à 20, de préférence de 2 à 10 et  $\text{R}_\text{F}$  représente un motif perfluoroalkyle de formule  $\text{C}_m\text{F}_{2m+1}$  avec m pouvant aller de 1 à 10, de préférence de 4 à 8.
- 15
- 8) Milieu aqueux moussant (MAMS) selon l'une quelconque des revendications 1) à 7), caractérisé en ce que les quantités respectives des différents constituants dudit milieu aqueux moussant (MAMS), sont telles que ledit milieu aqueux moussant (MAMS) comprenne de l'ordre de 0,1 à 10g/l, de préférence de l'ordre de 0,3 à 5g/l, tout
- 20 particulièrement de l'ordre de 0,3 à 1,5g/l de tensioactif de base (TAB) exprimé en matière sèche, le rapport pondéral additif amphiphile (ADD) / tensioactif de base (TAB), exprimé en matières sèches étant de l'ordre de 0,5/100 à 40/100, de préférence de l'ordre de 0,5/100 à 30/100.
- 25
- 9) Utilisation, dans un milieu aqueux contenant au moins un agent tensioactif de base (TAB) susceptible de mettre en dispersion et/ou de solubiliser de la graisse (G) dans l'eau, d'au moins un additif amphiphile (ADD) compatible avec ledit agent tensioactif de base (TAB), ledit additif amphiphile (ADD) présentant à une concentration de 0,1% en poids dans l'eau une tension de surface  $\gamma_{(\text{ADD}) \text{ eau/air}}$  inférieure à 25 mN/m,
- 30 de préférence inférieure à 22 mN/m, à 25°C et présentant pour la graisse (G) une affinité inférieure à celle de l'agent tensioactif de base (TAB) pour ladite graisse (G).
- 10) Utilisation selon la revendication 9), caractérisée en ce que ledit agent tensioactif de base (TAB) est non-ionique, anionique, amphotère, zwitterionique ou
- 35 cationique.

11) Utilisation selon la revendication 9) ou 10), caractérisée en ce que ledit additif amphiphile (ADD) est choisi parmi ceux présents dans le milieu aqueux moussant (MAMS) faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 3) à 7).

5           12) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 9) à 11), caractérisée en ce que les quantités respectives de tensioactif(s) de base (TAB) et d'additif(s) amphiphile(s) (ADD) sont telles que le milieu aqueux moussant final formé comprend de l'ordre de 0,1 à 10g/l, de préférence de l'ordre de 0,3 à 5g/l, tout particulièrement de l'ordre de 0,3 à 1,5g/l de tensioactif de base (TAB) exprimé en matière sèche, le rapport  
10   pondéral additif amphiphile (ADD) / tensioactif de base (TAB), exprimé en matières sèches étant de l'ordre de 0,5/100 à 40/100, de préférence de l'ordre de 0,5/100 à 30/100.

13) Procédé pour la stabilisation des mousses en présence de graisse (G), d'un  
15   milieu aqueux contenant au moins un agent tensioactif de base (TAB), par addition audit milieu aqueux d'un additif amphiphile (ADD) compatible avec ledit agent tensioactif de base (TAB), ledit additif amphiphile (ADD) présentant à une concentration de 0,1% en poids dans l'eau une tension de surface  $\gamma_{(ADD) \text{ eau/air}}$  inférieure à 25 mN/m, de préférence inférieure à 22 mN/m, à 25°C et présentant pour la graisse (G) une affinité  
20   inférieure à celle de l'agent tensioactif de base (TAB) pour ladite graisse (G).

14) Procédé selon la revendication 13), caractérisé en ce que ledit agent tensioactif de base (TAB) est non-ionique, anionique, amphotère, zwitterionique ou cationique.

25

15) Procédé selon la revendication 13) ou 14), caractérisé en ce que ledit additif amphiphile (ADD) est choisi parmi ceux présents dans le milieu aqueux moussant (MAMS) faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 3) à 7).

30           16) Procédé selon l'une quelconque des revendications 13) à 15), caractérisé en ce que les quantités respectives de tensioactif(s) de base (TAB) et d'additif(s) amphiphile(s) (ADD) sont telles que le milieu aqueux moussant final formé comprend de l'ordre de 0,1 à 10g/l, de préférence de l'ordre de 0,3 à 5g/l, tout particulièrement de l'ordre de 0,3 à 1,5g/l de tensioactif de base (TAB) exprimé en matière sèche, le rapport  
35   pondéral additif amphiphile (ADD) / tensioactif de base (TAB), exprimé en matières sèches étant de l'ordre de 0,5/100 à 40/100, de préférence de l'ordre de 0,5/100 à 30/100.

17) Utilisation du milieu aqueux moussant (MAMS) faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 1) à 8) comme composition détergente liquide pour le lavage de la vaisselle à la main ou des textiles à la main.

- 5        18) Utilisation du milieu aqueux moussant (MAMS) faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 1) à 8) comme composition liquide pour l'hygiène corporelle, l'hygiène buccale ou le traitement corporel.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In national Application No

PCT/FR 98/00173

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 6 C11D1/00 A61K7/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C11D A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 194 767 A (BERRY J.S.) 13 July 1965 see column 4, line 24 - column 6, line 2; tables 1,2	1-3,5,6, 9,13,17
X	DE 22 40 263 A (ICI PLC) 22 February 1973 see claims; examples	1-8
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8107 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D25, AN 81-10607D XP002043770 & JP 55 157 691 A (SANYO CHEM IND LTD) , 8 December 1980 see abstract	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 May 1998

Date of mailing of the international search report

09/06/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Grittern, A

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In tional Application No  
PCT/FR 98/00173

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 8030 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D25, AN 80-52100C XP002043771 &amp; JP 55 075 498 A (SANYO CHEM IND LTD) , 6 June 1980 see abstract</p>	1-8
A	<p>WO 96 31187 A (ICI PLC) 10 October 1996</p>	1,17

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In ternational Application No

PCT/FR 98/00173

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3194767 A	13-07-1965	US 3194840 A	13-07-1965
DE 2240263 A	22-02-1973	BE 787502 A	12-02-1973
		FR 2149519 A	30-03-1973
		NL 7211364 A	20-02-1973
		ZA 7205410 A	25-04-1973
WO 9631187 A	10-10-1996	AU 5113996 A	23-10-1996
		CA 2216964 A	10-10-1996
		EP 0818984 A	21-01-1998
		PL 322649 A	16-02-1998

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

D .nde internationale No  
PCT/FR 98/00173

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 C11D1/00 A61K7/50

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 6 C11D A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 3 194 767 A (BERRY J.S.) 13 juillet 1965 voir colonne 4, ligne 24 - colonne 6, ligne 2; tableaux 1,2 ---	1-3,5,6, 9,13,17
X	DE 22 40 263 A (ICI PLC) 22 février 1973 voir revendications; exemples ---	1-8
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8107 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D25, AN 81-10607D XP002043770 & JP 55 157 691 A (SANYO CHEM IND LTD) , 8 décembre 1980 voir abrégé ----- -/-	1-8

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### 1 Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

26 mai 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

09/06/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Grittern, A

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

D. n de internationale No  
PCT/FR 98/00173

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités. avec le cas échéant. l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 8030 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D25, AN 80-52100C XP002043771 &amp; JP 55 075 498 A (SANYO CHEM IND LTD) , 6 juin 1980 voir abrégé</p>	1-8
A	<p>WO 96 31187 A (ICI PLC) 10 octobre 1996</p>	1,17

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

D. .de Internationale No

PCT/FR 98/00173

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3194767 A	13-07-1965	US 3194840 A	13-07-1965
DE 2240263 A	22-02-1973	BE 787502 A	12-02-1973
		FR 2149519 A	30-03-1973
		NL 7211364 A	20-02-1973
		ZA 7205410 A	25-04-1973
WO 9631187 A	10-10-1996	AU 5113996 A	23-10-1996
		CA 2216964 A	10-10-1996
		EP 0818984 A	21-01-1998
		PL 322649 A	16-02-1998